

УДК 631.417.7:541.183.5

СТАТИКА СОРБЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФУЛЬВОКИСЛОТ ДОЛОМИТИЗИРОВАННЫМ ИЗВЕСТНЯКОМ

И. М. ЯШИН, А. И. КАРПУХИН, И. Г. ПЛАТОНОВ, В. А. ЧЕРНИКОВ

(Кафедры экологии, почвоведения, земледелия и методики опытного дела)

Изучали взаимодействие фульвокислот, находящихся в водном растворе в различных состояниях, с порошкообразными образцами известняка в статических условиях эксперимента с целью установления сорбционных констант и получения изотерм сорбции.

Среди актуальных почвенно-экологических проблем, таких как катастрофическое опустынивание обширных территорий [13], формирование своеобразных генетических горизонтов и почв в аридных зонах [12], интенсивное эрозионное разрушение почвенного покрова [13], резкое увеличение потерь почвенного гумуса [5, 14], техногенное загрязнение почв и ландшафтов [11], особое место занимает проблема кислотности почв, развитых в гумидных регионах [1, 4, 7, 9, 10, 21]. Постоянное внимание исследователей к данной проблеме объясняется спецификой генезиса почв с высокой степенью кислотности, их низким уровнем плодородия, а также незначительной эффективностью минеральных удобрений, вносимых в эти почвы без известкования [1, 5—10, 17, 19—21].

Благодаря работам отечественных и зарубежных специалистов было установлено, что кислотность почвы является характерным интегральным параметром, отражающим состояние органических, органоминеральных и минеральных химических соединений в конкретном почвенном пространстве — вре-

мени [1, 4, 5, 9, 10, 20]. Исходя из теоретических положений в последующем были разработаны рациональные технологии химической мелиорации почв с кислой реакцией [2, 10, 14]. Однако рассматриваемая проблема, на наш взгляд, требует проведения дальнейших экспериментальных исследований и всестороннего обоснования.

Следует отметить, что высокую кислотность почв подзолистого типа (равно как и наличие развитого элювиального горизонта) при их диагностике нередко рассматривают как крайне отрицательный факт [10, 14, 21]. В то же время сообщество живых организмов лесных (таежных) биоценозов, функционируя на подзолистых почвах, тысячелетиями весьма успешно существует в сложных биоклиматических условиях европейского Севера. Результаты натурных опытов, выполненных нами в таежных лесах подзон южной, средней и северной тайги Русской равнины, позволяют заключить, что функционирование сообществ хвойной древесной растительности, кустарничков, мхов и лишайников, а также грибной микро-

флоры сопровождается активным биогенным кислотообразованием, которому сопутствуют реакции трансформации растительного опада и компонентов лесной подстилки, в процессе которых образуются водорастворимые органические вещества (ВОВ) с кислотными свойствами [2, 3, 16—18]. Поэтому однозначно оценивать почвенную кислотность без конкретизации растительных сообществ, по-видимому, некорректно. Необходимо также обратить внимание на недостаточную освещенность частных вопросов рассматриваемой проблемы, и прежде всего особенностей сорбционного взаимодействия известковых мелиорантов с компонентами ВОВ, в частности с водными растворами фульвокислот (ФК) подзолистых почв.

Нами предпринята попытка не только изучить влияние ФК на растворимость порошкообразного CaCO_3 , но и выявить характер воздействия кальция мелиоранта на наиболее активную (в химическом отношении) группу ВОВ ФК, находящуюся в водном растворе в ионно-молекулярном и коллоидном состоянии.

Методика

Препараты ФК выделяли из горизонта A_0A_1 сильноподзолистой среднесуглинистой почвы (стационар Белый Раст Московской области) путем многократного элюирования гумусовых веществ из почвенного образца (массой 1 кг) растворами 0,1 н. NaOH . Группу ФК, оставшуюся в кислом фильтрате после осаждения гуминовых соединений, сорбировали на малозольном активированном угле (карболен, масса 40—50 г), затем угольную колонку промывали раствором 1 н. H_2SO_4 до отрицательной реакции в элюате на ионы Fe^{3+} , водой, 90 % водным ацетоном и вновь водой. ФК с угля десорбировали 500—600 мл 2 % вод

ным NH_4OH и водой. Растворы упаривали досуха в вакуум-испарителе при температуре $\sim 40^\circ\text{C}$, растворяли в 100—150 мл воды и пропускали через колонку с катионитом КУ-2 в H^+ форме. Значение $\text{pH}_{\text{вод}}$ ФК, выделенных препаративно, составляло 2,15, зольность — менее 1 %. Содержание углерода в растворах определяли по методу Тюрина в модификации Симакова после предварительного упаривания аликвот, вторичность определений 2—3-кратная. В работе приведены средние значения. Использовали порошок доломитизированного известняка ГОСТ 14050—78, прошедший через сито 0,25 мм (содержание CaO и MgO составляло соответственно 42,4 и 7,9 %).

Статику сорбции ФК при использовании порошка CaCO_3 изучали методом переменных концентраций [8, 15]. Для этого в химические стаканы емкостью 250 мл помещали по 10 г CaCO_3 и приливали по 50 мл водного раствора ФК с переменной концентрацией: от 0,14 до 2,25 мг углерода ФК на 1 мл раствора. Реагенты в стеклянных стаканах периодически встряхивали в течение 6 сут (до установления сорбционного равновесия). О межфазном распределении органических веществ ФК в системе $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{ФК}$ судили по данным о содержании углерода в аликвотах исходных и равновесных растворов (C_p). Концентрацию углерода ФК в полярном непористом сорбенте (CaCO_3) рассчитывали исходя из известного в хроматографии соотношения

$$VC_0 = gS + VC_p, \quad (1)$$

где V — объем прилитого водного раствора ФК, л; C_0 и C_p — соответственно исходная и равновесная концентрация ФК в растворе, мг/л; g — масса CaCO_3 (10 г); S — емкость поглощения CaCO_3 по отноше-

нию к $\Phi К$, мг/г. S в заданном интервале концентрации рассчитывали, преобразовав выражение (1),

$$S = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{g} \quad (2)$$

По полученным данным в координатах $C_p - S$ строили изотерму сорбции (рис. 1).

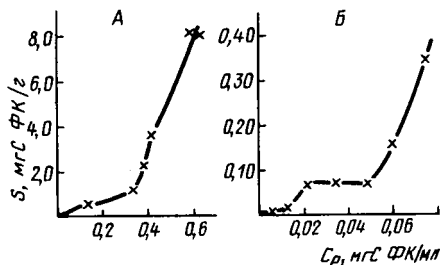


Рис. 1. Изотерма сорбции водных растворов $\Phi К$, находящихся в коллоидном (А) и истинно растворимом (Б) состоянии, порошком доломитизированного известняка.

Результаты

Для анализа изотерм сорбции, которые являются основными сорбционными характеристиками поглотителя, обычно используются различные математические уравнения, выбор которых определяется разными причинами: простотой выражения, приверженностью исследователя к тому или иному уравнению и др. С помощью изотермы сорбции можно устанавливать сорбционную емкость (активность) того или иного сорбента, точно прогнозировать процесс элюирования сорбируемого вещества из поглотителя, более обоснованно решать задачи, связанные с динамикой сорбции веществ в потоке жидкости, а также использовать эти сведения при изучении миграции водорастворимых веществ в почвах.

Сорбция веществ из водных растворов представляет собой самопро-

извольный и большей частью обратимый процесс, завершающийся установлением сорбционного равновесия. В то же время система сорбент — сорбат стремится к квазистационарному состоянию. Считается, что на этом этапе дальнейшее увеличение концентрации вещества в исходном растворе не приводит к изменению его равновесной концентрации в сорбенте. В процессе сорбции наблюдаются те или иные отклонения от теории, которые могут быть обусловлены как состоянием вещества в растворе, так и природой сорбента (его полярностью, зернистостью, микропористостью, химическим составом и т. д.). В связи с этим мы исследовали сорбцию водных растворов $\Phi К$, находящихся не только в ионно-молекулярном, но и коллоидном состоянии.

Время установления сорбционного равновесия (5—6 сут) было выбрано с учетом стадийности кинетики сорбции $\Phi К$: внешней диффузии молекул $\Phi К$ к сорбенту, внутридиффузионного поглощения и фиксации молекул $\Phi К$ сорбентом [8].

График изотермы сорбции $\Phi К$ из водных растворов при использовании порошка доломитизированного известняка имеет сложную форму, позволяющую предположить наличие полимолекулярного типа поглощения $\Phi К$. Процесс их сорбции протекает в условиях значительной конкуренции за сорбционные места на поверхности частиц $CaCO_3$ со стороны молекул растворителя, а также компонентов $\Phi К$, находящихся в растворе в ионно-молекулярном и коллоидном состоянии.

Нехарактерность изотермы сорбции, а также высказанное нами ранее [16, 17] предположение о нахождении $\Phi К$ в растворах в различном состоянии (в зависимости от их концентрации) предопределили

необходимость проведения новой серии опытов по сорбции ФК на порошок известняка. В этих экспериментах использовали водные растворы ФК, пропущенные через свечу Шамберлена. Данный ультрафильтр позволил задержать 95,1 % углерода ФК к исходной их массе в растворе. Следовательно, в области высоких концентраций в водных растворах ФК присутствуют преимущественно в коллоидном состоянии (в форме ассоциатов молекул), а также в виде ионов и молекул.

Концентрация углерода ФК в растворе уменьшилась с 2254 до 111,0 мг/л. Пропущенные через свечу Шамберлена растворы ФК затем разбавляли водой, в результате получили ряд концентраций (C_0) — от 0,007 до 0,111 мг углерода ФК в 1 мл. В каждой серии опытов по статике сорбции с 5 г порошка кальция взаимодействовало по 50 мл раствора ФК в течение 5 сут. Рассчитав величины C_p и S , строили график изотермы сорбции для ФК, находящегося в водном растворе в истинно растворимом состоянии (рис. 1). Сорбция ФК в данном случае, как и при наличии в растворах ассоциатов ФК, в целом отличается полимолекулярным характером и описывается уравнением изотермы полимолекулярной сорбции БЭТ [15]. Однако на отдельных этапах процесса сорбции наблюдаются различные по природе явления.

Для проверки применимости уравнений Фрейндлиха, Лэнгмюра и БЭТ изотермы сорбции линеаризировали с целью получения графика прямой линии [7, 15].

Анализ результатов сорбции с помощью эмпирического уравнения Фрейндлиха. Уравнение иррационального вида

$$A = K \cdot C^{1/n} \quad (3)$$

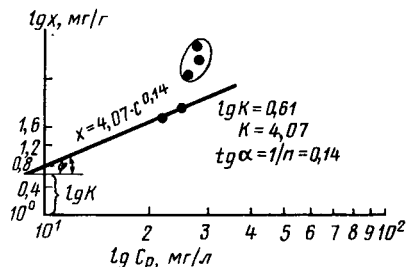


Рис. 2. Логарифмический вид изотермы сорбции ФК (коллоидное состояние) по уравнению Фрейндлиха.

логарифмировали и получали логарифмическое выражение

$$\lg A = \lg K + 1/n \lg C. \quad (4)$$

В координатах $\lg A - \lg C_p$ на бумаге логарифмического масштаба строили график изотермы сорбции (рис. 2). На оси абсцисс при равновесной концентрации, равной единице, восстанавливали перпендикуляр до пересечения с прямой. Тогда значение K будет численно равно отрезку на ординате, отсекаемому прямой, а $1/n$ окажется равной $\text{tg } \varphi$ (0,14); $1/n$ обычно < 1 и > 0 . Величину K находили как $\text{antilg } K$ (4,07). Искомое уравнение представили в виде

$$A = 4,07 \cdot C^{0,14}.$$

Параметры K и $1/n$ не имеют физического смысла. Экспериментальные точки на прямую удовлетворительно ложатся только в низком и среднем интервалах выбранных значений (C_0) ФК. Отметим, что иррациональное уравнение Фрейндлиха, описывающее сорбционное равновесие, является частным случаем более общего уравнения Дубинина — Астахова, используемого в сорбционной технике, например в теории объемного заполнения микropop. Уравнение Фрейндлиха можно преобразовать, если принять, что

$$A_0 = K C_0^{1/n} \text{ и } u = u^{1/n}.$$

Тогда $u=y^n$, где $y=A/A_0$, а $u=C/C_0$. В таком виде (безразмерных переменных) некоторые авторы и используют данное уравнение.

Примечательно, что значение n (знаменатель правильной дроби $1/n$) изменяется от 1 до ∞ . При этом на графике изотерма сорбции трансформируется от линейной до прямоугольной формы. Следовательно, параметр n можно рассматривать как фактор нелинейности изотермы: чем больше значение n , тем больше изотерма отклоняется от линейной и тем активнее сорбционное взаимодействие.

Анализ данных с помощью уравнения мономолекулярной локализованной адсорбции Лэнгмюра. Согласно существующим представлениям [6, 8, 15], число свободных сорбционных мест в поверхностном слое сорбента ограничено, поэтому концентрация молекул и ионов в области низких концентраций ФК в мономолекулярном слое достигает определенного предельного значения, характеризуемого параметром A_{max} — емкостью монослоя (мг ФК/г).

В уравнении Лэнгмюра

$$A = A_{max} \frac{bC_p}{bC_p + 1} \quad (5)$$

параметр b (константа, зависящая от структуры и физико-химических свойств сорбента) отражает отношение констант скоростей сорбции и десорбции ФК на порошке CaCO_3 . В области высоких концентраций ФК в водном растворе сорбции на границе раздела фаз ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{ФК}$) свойственна частичная переориентировка электростатических сил притяжения в силу отталкивания в условиях приближения сорбционного процесса к состоянию равновесия и предельному заполнению

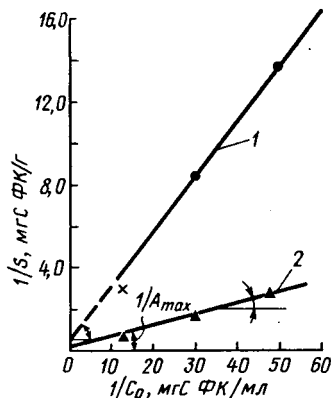


Рис. 3. Графическое определение констант сорбции ФК (1 и 2 — соответственно коллоидное и ионно-молекулярное состояние) по уравнению Лэнгмюра.

ассоциатами ФК первичных локализованных монослоев.

Для графического определения констант уравнение гиперболы (5) приведем к виду

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{max}} - \frac{1}{A_{max}b} \cdot \frac{1}{C_p} \quad (6)$$

Строим график сорбции ФК в линеаризованной форме (рис. 3) в координатах $1/A - 1/C_p$. Значение $1/A_{max}$ (0,40) равно отрезку ординаты, отсекаемой прямой, а $\text{tg } \varphi$ наклона прямой — $1/A_{max} \cdot b \cdot 1/C_p$. Из указанных соотношений находим значение A_{max} ФК на порошкообразном кальците (эта минеральная соль не имеет пор), которое равно

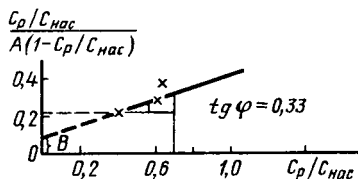


Рис. 4. Изотерма сорбции ФК (коллоидное состояние) в координатах линейной формы уравнения БЭТ.

2,5 мг углерода ФК/г (рис. 4). Из выражения

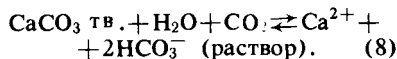
$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{A_{\max} b} \cdot \frac{1}{C_p} \quad (7)$$

при условии, что $\operatorname{tg} \varphi = 0,26$, $1/A_{\max} = 0,40$ и $C_p = 0,111$ мг/мл, определяем значение константы сорбционного равновесия (b), равное 13,8.

Константы A_{\max} и b имеют конкретный физический смысл. На начальном этапе сорбции, когда процесс поглощения вещества описывается уравнением Лэнгмюра, в области низких концентраций величинами $b \cdot C \ll 1$ в знаменателе можно пренебречь (5). Данное уравнение примет вид $A \approx A_{\max} \cdot b \cdot C$ и будет соответствовать уравнению Генри (неполное заполнение сорбента сорбатом). В области высоких концентраций ФК, когда $b \cdot C > 1$, единицей в знаменателе также можно пренебречь. Уравнение примет вид $A \approx A_{\max}$, а изотерма сорбции на графике будет параллельна оси абсцисс. Здесь величина сорбции практически не изменится при увеличении концентрации ФК в растворе, поскольку все сорбционные центры уже заняты молекулами ФК. Однако это положение теории не учитывает возможное изменение состояния ФК в растворе при их очень высокой концентрации. На рис. 1 видно, что при повышении концентрации ФК в водном растворе вслед за плато обнаруживается дальнейшее сорбционное взаимодействие ФК с порошком CaCO_3 .

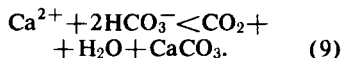
Уравнение Лэнгмюра не позволяет в полной мере оценить процесс сорбции ФК, находящихся в истинно растворимом состоянии на известняке. Так, на начальной стадии сорбции (до концентраций 0,055 мг углерода ФК на 1 мл раствора) процесс достаточно четко подчиняется уравнению мономолекулярной сорбции (рис. 1, Б). Затем на пер-

вом сорбционном слое ФК в результате межмолекулярного взаимодействия сорбируется следующий слой [8]. Однако в данном случае нельзя полностью быть уверенным в сорбции только ФК, так как в результате взаимодействия водного раствора ФК с порошком CaCO_3 — это комплекс частных физико-химических реакций: растворение труднорастворимого соединения, сорбционно-десорбционные реакции, ионный обмен, диффузия сорбированных ионов и молекул ФК в глубь слоев CaCO_3 , осадко- и комплексообразование в определенном интервале рН, стабилизация в растворе суспензий CaCO_3 компонентами ФК (способных к фильтрации через двойной плотный бумажный фильтр, но задерживающихся специальными фильтрами Нутч и свечой Шамберлена). Указанные взаимодействия недостаточно изучены, хотя данная информация может оказаться весьма полезной при диагностике почвенной кислотности и разработке современной технологии известкования почв подзолистого типа. Например, химическая реакция стадийного растворения CaCO_3 в воде обычно рассматривается односторонне — только с участием свободной угольной кислоты



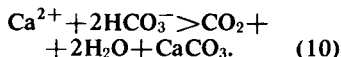
При более обстоятельном изучении этого процесса было установлено [по 7], что растворение CaCO_3 в воде зависит, с одной стороны, от концентрации ионов H_3O^+ , а с другой — от соотношения в системе свободной угольной кислоты и гидрокарбонат-ионов. Если, например, содержание свободной угольной кислоты в водном растворе превышает количество этой кислоты, которое соответствует состоянию равновесия в карбонатной системе,

то, согласно принципу Ле Шателье, часть ее будет реагировать с CaCO_3 , переводя долю CaCO_3 в растворимый $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$,



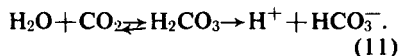
Ионы HCO_3^- — наиболее распространенная форма нахождения угольной кислоты в почвенных и природных водах при pH 5—8,5 [4, 6, 7, 9].

Если концентрация в воде свободной угольной кислоты меньше равновесного содержания с ионами HCO_3^- , имеет место следующее неравенство, отражающее смещение равновесия вправо:



При этом ионы HCO_3^- трансформируются до угольной кислоты и карбонат-ионов (диагностируемых в форме неактивной, связанной угольной кислоты), избыток которых в реакции с ионами Ca^{2+} образует CaCO_3 , выпадающий в осадок. Указанный процесс при $\text{pH} > 8,4$ наблюдался при исследовании карбонатно-кальциевой системы почвенных растворов солончаковатых солонцов [4]. В то же время отмечается, что «в природной обстановке процессы, изученные экспериментальным путем, имеют, по-видимому, локальное значение, поскольку требуют присутствия больших количеств углекислоты» [8, с. 145].

На основе реакций (9) и (10) динамическое равновесие карбонатной системы в водных растворах можно записать в следующем виде:



(свободная или агрессивная угольная кислота)

Названная система, обладающая буферными свойствами, наряду с дру-

гими буферными растворами, в частности в засоленных почвах (например, $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$), способствует стабилизации уровня pH почвенных растворов и природных вод [4].

Равновесие реакции (11) может быть сдвинуто вправо — в сторону образования ионов гидроксония и гидрокарбоната, если в процессе активной минерализации, например компонентов ВОВ, в почвенном растворе повысится парциальное давление CO_2 (растворенной в воде), или влево — при увеличении в растворе концентрации ионов H_3O^+ в процессе диссоциации фульвокислот, или смещено в сторону образования слабодиссоциирующих компонентов.

Угольная кислота, в отличие от компонентов ВОВ, не содержит энергии, заключенной в химических связях. Она появляется в почвенных растворах и поверхностных природных водах в качестве конечного продукта био- и физико-химической трансформации энергоемких органических веществ в том случае, если эти реакции протекают до конца и являются необратимыми.

На наш взгляд, роль угольной кислоты в химических реакциях с разнообразными неорганическими соединениями почв второстепенна. Ее значение в жизнедеятельности различных классов живых организмов биосферы Земли своеобразно, незаменимо (на данном этапе их эволюции) и энергетически выгодно [3, 7, 12]. Мы рассматриваем химические реакции (8)—(11), сопровождающие превращения неорганических форм углерода, только как частное (хотя и специфичное) звено в общей цепи биогеохимического круговорота углерода в биосфере Земли. Причем многие реакции, лежащие в основе почвообразовательных процессов, протекают при не-

посредственном участии органической формы углерода (в том числе мобильных ВОВ и органоминеральных производных), в той или иной мере минерализующихся до CO_2 и H_2O . Именно органические соединения с кислотными свойствами, присутствующие в природных почвенных растворах гумидных зон Земли, определяют направленность и интенсивность химических процессов, а также формы мобилизации и миграции, например металлов с переменной валентностью (Mn, Fe), в почвах таежно-лесной зоны [3, 9, 16].

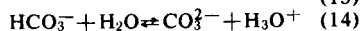
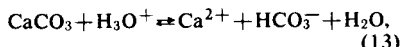
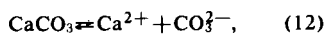
На основе учета состава и свойств системы педогенных гумусовых соединений возможна более полная диагностика почвенной кислотности, в частности обоснование механизма, способствующего устойчивому воспроизводству кислотности почв подзолистого типа [9, 11, 17]. Постоянное присутствие в почвенных растворах компонентов ВОВ кислотной природы предопределяет своеобразие химических реакций растворения известковых материалов при внесении их в дерново-подзолистые почвы в качестве мелиоранта. В этом случае в основе реакции (9) будет преобладать взаимодействие CaCO_3 с компонентами ВОВ (точнее с продуктами их диссоциации), а не с разными формами угольной кислоты, поскольку константы диссоциации 1-й ступени (K_1) H_2CO_3 в тысячу раз меньше, чем у ФК — соответственно $4,3 \cdot 10^{-7}$ [6] и $4,6 \cdot 10^{-4}$ [17]. Угольная кислота в почвенном растворе подзолистых почв по сравнению с ВОВ становится неконкурентоспособной.

При наличии отдиссоциированных ионов гидроксония (от полярных функциональных групп ВОВ) равновесие карбонатной системы сместится влево (11) и уменьшится

концентрация ионов H_3O^+ в растворе. Освободившиеся из CaCO_3 ионы Ca^{2+} могут вновь образовывать труднорастворимые соли (кальцит, оксалаты кальция, CaSO_4), а также вступать в различные обменные реакции. Вероятно, из-за подобной трансформации карбонатов кальция действие этого химического мелиоранта в разных почвах подзолистого типа неоднозначно по интенсивности и заметно растянуто во времени [1, 2, 4, 9, 10].

Если допустить, что в процессах выветривания и современного почвообразования ведущая роль принадлежит угольной кислоте (и ее различным формам) и отмеченные процессы по масштабу занимают доминирующее положение в биосфере, то со всей очевидностью можно утверждать, что в ней не было бы такого незаменимого компонента, как почва, поскольку образование и генезис последней в той или иной мере отражает длительные, пространственно-временные, сорбционно-десорбционные взаимодействия групп ВОВ в водных растворах с конкретной почвообразующей породой [3, 16, 18].

На основе равновесий (12) — (14)



были рассчитаны концентрации ионов Ca^{2+} в растворах (при pH 4, 7 и 9) [6] при использовании соответствующих констант

$$\text{ПР CaCO}_3 = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}], \quad (15)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}, \quad (16)$$

$$K_d \text{ (2-й ступени)} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

(17)

В вычислениях использовали следующие параметры: $PR_{CaCO_3} = 4,9 \times 10^{-9}$ моль/л; K_d (2-й ступени) $H_2CO_3 = 4,7 \cdot 10^{-11}$. Концентрация ионов гидроксония в растворах при рН 4, 7 и 9 равна соответственно 10^{-4} , 10^{-7} , 10^{-9} моль/л. Определив параметр K_2 (как отношение PR_{CaCO_3} и K_d), который равен $1,04 \cdot 10^2$, устанавливали искомые концентрации Ca^{2+} в растворах: при рН 4— $1,02 \cdot 10^{-1}$ моль/л (или 4,09 г/л Ca^{2+}), рН 7— $3,33 \cdot 10^{-1}$ (или 0,129 г/л Ca^{2+}) и рН 9— $3,26 \cdot 10^{-4}$ моль/л (или 0,0131 г/л Ca^{2+}). Следовательно, эффект растворения порошка известки в водном растворе в значительной мере контролируется концентрацией ионов водорода. Необходимо также располагать данными об источнике протонов и его емкости в конкретных слоях почвы.

Не менее важным фактором, обуславливающим активное растворение $CaCO_3$, является сезонное промачивание атмосферными осадками в условиях таежно-лесной зоны всего почвенного профиля подзолистых почв, где нередко диагностируется большое количество ионов гидроксония, донорами которых являются гумусовые кислоты (в том числе и ВОВ) и соединения алюминия. В этой связи целесообразно обратить внимание на такую особенность трансформации известки в подзолистых почвах, как переход твердого $CaCO_3$ в раствор $Ca(HCO_3)_2$. Поступающее с атмосферными осадками количество CO_2 в процессе дыхания почвенных организмов и минерализации компонентов ВОВ, с одной стороны, существенно увеличивает количество свободной (в том числе и агрессивной) угольной кислоты в растворах, а с другой — способствует обновлению основных компонентов раствора, находящегося в кон-

такте с $CaCO_3$ (12)—(14). Иными словами, реагенты (угольная кислота и новообразованные ВОВ) поступают в раствор из почвенной массы и атмосферы, а продукт реакции (гидрокарбонат кальция) с гравитационным потоком воды систематически удаляется из системы. В соответствии с принципом Ле Шателье равновесие указанных реакций сместится в сторону растворения известки [6], а система $CaCO_3 + ВОВ (H_2CO_3) \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$ будет постоянно обновляться, что весьма важно в химическом отношении.

Продукты растворения $CaCO_3$ выщелачиваются водой, а мелиорируемые дерново-подзолистые почвы сравнительно быстро (через несколько лет) обедняются обменным кальцием. Реакция среды вновь становится кислой [1, 2, 8, 9, 11, 14].

Анализ результатов сорбции ФК порошком $CaCO_3$ с помощью уравнения полимолекулярной сорбции БЭТ. Теория С. Брунауэра, П. Эммет и Э. Теллер (БЭТ) является наиболее универсальной теорией полимолекулярной сорбции [15]. Авторы, в частности, отмечают, что допущения, на которых основана теория Ир. Лэнгмюра, при сорбции тех или иных химических соединений строго не выполняются. Обнаружены те или иные отклонения экспериментальных изотерм сорбции от идеальной изотермы лэнгмюровского типа, что обусловлено следующими факторами: сорбция веществ из растворов редко локализована; поверхность сорбента, как правило, неоднородна; сорбированные на поверхности поглотителя молекулы веществ, взаимодействуя друг с другом, способны формировать полимолекулярные слои. Из 30 изученных авторами [по 15] сорбентов изотермы сорбции классического лэнгмюровского типа получены толь-

ко при использовании активированного угля и шабазита (цеолита). С. Брунауэр [по 15] выделил 5 основных типов изотерм сорбции для непористых твердых тел и пористых сорбентов (последним нередко свойственна и капиллярная конденсация).

Теория БЭТ сохраняет концепцию Лэнгмюра о динамическом характере сорбции, которая считается полислоистой, а число слоев ограничено. Эта теория получила широкое распространение в научных изысканиях и расчетах по адсорбции, однако она не учитывает энергетической неоднородности поверхности сорбента, о чем свидетельствуют отклонения от линейности изотермы при очень низких и высоких концентрациях веществ в растворе [15].

В линейной форме уравнение БЭТ имеет вид

$$\frac{C_p/C_{нас}}{A(1-C_p/C_{нас})} = \frac{1}{A_{max} \cdot b} + \frac{b-1}{A_{max}} \cdot \frac{C_p}{C_{нас}}. \quad (18)$$

Обозначив

$$\frac{C_p/C_{нас}}{A(1-C_p/C_{нас})} = y, \quad (19)$$

$$C_p/C_{нас} = x, \quad (20)$$

$$\frac{1}{A_{max} \cdot b} = B, \quad (21)$$

$$\frac{b-1}{A_{max}} = K, \quad (22)$$

получим уравнение прямой линии

$$y = B + Kx. \quad (23)$$

На графике прямая отсекает отрезок ординаты (при $C_p/C_{нас} = 0$), равный B (0,08), а угловой коэффициент ($\operatorname{tg} \varphi$) соответствует значению K (0,03). Константы A_{max} и b находим, решая систему уравнений

$$\begin{aligned} (A_{max} \cdot b)^{-1} &= B, \\ (b-1) \cdot (A_{max} \cdot b)^{-1} &= K. \end{aligned} \quad (24)$$

Рассчитав сорбционный коэффициент b , который равен 16,6, определяем адсорбционную емкость монослоя A_{max} : 2,9 мг/г С ФК (рис. 4).

Изучению форм миграции кальция в пахотных дерново-подзолистых почвах посвящено много работ. При этом исследователи, как правило, развивают идею миграции данного элемента в форме неорганических солей. В частности, отмечается, что «...в условиях известкования и применения возрастающих доз минеральных удобрений миграция кальция из корнеобитаемого слоя большей частью в соединении с анионами сильных кислот (сульфатом и хлором) — основная причина снижения степени насыщенности... основаниями и подкисления реакции почвенного раствора...» [14, с. 41]. И здесь же далее: «...это положение подтверждает положительная корреляционная зависимость между содержанием в лизиметрических водах Ca^{2+} и суммой концентраций SO_4^{2-} и Cl^- ($r=0,61-0,65$)». Однако отмеченная связь слабая, она устойчивая, когда $r > 0,8$. Но не указанная особенность в данном случае главная.

Одновременное присутствие в лизиметрических водах различных неорганических ионов (в том числе ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-}) еще не дает оснований считать, что преобладающей формой миграции кальция в подзолистых почвах с промывным водным режимом является его миграция в составе водорастворимых (CaCl_2) и среднерастворимых (CaSO_4) минеральных солей. При таком подходе не учитываются направленность химических реакций и растворимость продуктов, образующихся в почвенных растворах [2, 7—9].

Действительно, в условиях интенсификации сельскохозяйственного производства в дерново-подзоли-

стые почвы ежегодно вносят значительное количество удобрений (легкорастворимых солей), содержащих сульфат-ионы — K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ и др. Большое количество ионов SO_4^{2-} также попадает в поверхностные слои почв за счет аэральных осадков [5, 10, 11, 14]. Указанные техногенные «загрязнения» верхних слоев почв сульфатами приводят как к изменению состава ионов почвенных растворов, так и к подкислению реакции среды. Растворы заметно обедняются ионами Ca^{2+} вследствие формирования среднерастворимого $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, быстро выпадающего в осадок ($IP_{CaSO_4} = 1,4 \times 10^{-4}$). Наличие в почвенных растворах хлоридов кальция, равно как и сульфатов щелочных элементов, обуславливает еще большее уменьшение растворимости $CaSO_4$. Поэтому данная форма совместной миграции Ca^{2+} и SO_4^{2-} мало вероятна в природной обстановке. В то же время, согласно полученным нами сведениям, суспензии $CaSO_4$, равно как и $CaCO_3$, стабилизированные в водных растворах дерново-подзолистых почв компонентами ВОВ, приобретают необходимую устойчивость в растворах и способны мигрировать по профилю почвы с нисходящим потоком воды.

Высказанные соображения подтверждаются результатами полевых

опытов, проводившихся с целью установления мобильности и миграционных потоков меченных ^{35}S сульфатов в почвах подзолистого типа [11]. Опыт показали, что основная часть сульфатов, внесенных на поверхность лесной подзолистой почвы, в годовом цикле оставалась в исходной форме, а средняя скорость вертикальной миграции серы сульфатов составила 3,6—7,0 см/год.

Антропогенный приток сульфат-ионов в подзолистые почвы, в поглощающем комплексе которых нередко в избытке содержатся ионы водорода, а также гидратированные ионы алюминия и железа, способствует локальному (и временному) образованию сильных минеральных кислот, содержащих серу. В этих условиях не исключены кислотный гидролиз органических и минеральных коллоидов почв, а также определенное увеличение кислотности в связи с мобилизацией в раствор ВОВ и свободных гумусовых кислот. Именно этими процессами, очевидно, и может быть объяснен активный нисходящий водный поток кальция из почв при интенсивных системах земледелия [2, 14], связанного как с неорганическими (Cl^- , HCO_3^- , NO_3^-), так и с органическими анионами — универсальными природными лигандами [7, 9, 17].

Недооценка роли компонентов ВОВ в трансформации известковых

Таблица 1

Экспериментальные величины констант сорбции ФК (коллоидное состояние) порошком доломитизированного известняка (в скобках — ионно-молекулярное состояние ФК в растворе)

Тип уравнения сорбции	Константа уравнений*			
	1/l	K	A_{max}	b
Фрейдлиха	0,14	4,07	—	—
Лэнгмюра	—	—	2,5 (7,1)	13,8 (2,4)
БЭТ	—	—	2,9	16,6

* Константы уравнений сорбции безразмерны, кроме A_{max} .

мелиорантов и водной миграции кальция (в разнообразных формах, в том числе и в виде суспензий CaCO_3 , стабилизированных ВОВ), возможно, обусловлена методическими ошибками при определении содержания органического углерода в лизиметрических водах и почвенных растворах (в частности, при тепловом разрушении органических веществ, находящихся в кислотной форме): Необходимо отметить еще одну особенность подзолистых почв, испытывающих периодическое воздействие известковых мелиорантов. Компоненты ВОВ частично сорбируются мелиорантом, способствуя его растворению и формированию различных по природе солей (гетерополярных, комплексных и т. д.), что в определенной мере усиливает миграцию новообразованных продуктов с потоками гравитационной воды.

В этой связи увеличение минерализации почвенного гумуса после известкования, по всей вероятности, определяется сорбцией ВОВ, не участвовавших в обновлении гумуса, и повышением микробиологической активности производственного пахотного слоя почвы при последующем разложении части зрелых форм гумуса.

Исходя из экспериментальных данных о сорбции ФК порошком CaCO_3 и результатов проведенных нами в 1986—1990 гг. натуральных лизиметрических исследований (опыт № 7 учхоз «Михайловское»), можно ориентировочно оценить так называемый сорбционный эффект известкования, который выражается в поглощении некоторой массы компонентов ВОВ (в том числе и ФК) известковым мелиорантом и во временном изъятии этого количества из мобилизационного и миграционного потоков ВОВ, имеющих место в подзолистых почвах.

Нами установлено, что емкость поглощения доломитизированного известняка в отношении ФК составляет 2,5 мг на 1 г CaCO_3 . В расчете на 6 т мелиоранта, вносимого на 1 га, эта величина будет равна 15,0 кг углерода ФК. При минимальной системе обработки почвы (опыт № 7) за год вынос углерода ВОВ из пахотного горизонта мощностью 13 см достигает 28,0—31,0 г на 1 м², или 280—310 кг/га.

Таким образом, в результате известкования мелиорант в процессе реального сорбционного взаимодействия с компонентами ВОВ кислотной природы может нейтрализовать 5,4 % углерода к общей его массе, находящейся в мобилизационном и миграционном потоках ВОВ дерново-подзолистых почв, используемых в интенсивных системах земледелия.

Результаты опытов, в которых изучалась сорбция водных растворов ФК порошком CaCO_3 , также позволили определить интенсивность мобилизации ионов кальция в раствор и уточнить формы нахождения этого элемента в водных растворах. Более активная мобилизация Ca^{2+} отмечена в области низких концентраций ФК, находящихся в водном растворе в ионно-молекулярном состоянии (табл. 2). При этом ФК прочно связывают до 51,4 % ионов Ca^{2+} в водорастворимые кальций-фульватные комплексные соединения, способные к миграции по профилю почвы при определенном интервале рН. Для ФК, находящихся в водных растворах в коллоидном состоянии, характерно преимущественно сорбционное взаимодействие по типу осадочной сорбции с формированием новых продуктов реакции. В этой связи можно рекомендовать внесение в дерново-подзолистые почвы периодически на отдельные поля севооборота большого количества органических удоб-

рений, что будет способствовать мобилизации значительных концентраций ВОВ и формированию периодических коллоидных структур. ВОВ в этом состоянии агрегативно неустойчивы, легко осаждаются из водных растворов катионами (в том числе и Ca^{2+} ионами), более полно поглощаются почвенными минералами и активнее участвуют в пополнении запасов гумусовых соединений.

ФК в коллоидном состоянии по сравнению с их ионно-молекулярными формами мобилизуют ионы Ca^{2+} в раствор из CaCO_3 в значительно меньшем количестве. В то же время у ассоциатов ФК более ярко выражена комплексообразующая способность в отношении Ca^{2+} в щелоч-

ном интервале (табл. 2). В исходном препарате ФК (после очистки на катионите КУ-2 в H^+ форме) содержалось 5,4 мг Ca^{2+} на 1 л.

Более низкая мобилизующая активность ФК, находящихся в водном растворе в коллоидном состоянии, нежели у ФК в ионно-молекулярной форме, на наш взгляд, обусловлена их своеобразными свойствами, приобретаемыми за счет структурных конформаций.

Поскольку в молекулярных структурах ФК возникает некоторая напряженность электрического поля, пропорциональная дипольному моменту, то в многоатомных молекулах и ассоциатах ФК этот параметр будет зависеть не только от

Таблица 2

Мобилизация кальция в водных растворах ФК при сорбционном взаимодействии с порошком CaCO_3 в статике (5—6 сут)

Вариант опыта	рН растворов		С ФК, мг/л	Водорастворимый кальций в равновесном растворе, мг/л*			Кальций, прочно-связанный с Ca^{2+} в общ. растворе
	исходного	равновесного		общий, после сжигания ФК 20% H_2O_2	до разрушения ФК	связанный с ФК	

Коллоидное состояние ФК в водном растворе

Контроль —

CaCO_3 (10 г) +

+ H_2O (50 мл)

1	9,34	8,83	—	0,6	0,0	—	—
2	3,05	8,02	2254,0	41,3	19,6	21,7	52,6
3	3,31	8,10	1127,0	33,7	15,2	18,5	54,9
4	3,58	8,16	563,5	23,9	12,0	11,9	49,8
5	3,90	8,30	281,8	21,8	7,6	14,2	65,2
5	4,52	8,27	140,9	17,7	—	—	—

Ионно-молекулярное состояние ФК в водном растворе

Контроль —

CaCO_3 (5 г) +

+ H_2O (50 мл)

6	9,29	8,88	—	0,0	0,0	—	—
7	3,25	8,07	111,69	68,0	56,4	11,6	17,1
8	3,65	8,05	55,5	47,7	40,0	7,7	16,1
9	3,96	8,22	27,8	33,5	22,4	11,1	33,2
9	4,32	8,25	13,9	27,7	14,2	13,5	48,7
10	5,52	8,30	6,9	28,8	14,0	14,8	51,4

* Содержание кальция в растворах после сжигания ФК устанавливали на атомно-адсорбционном спектрофотометре Perkin-Elmer, в водном растворе ФК — на ионнометре ЭВ-74 с помощью ионселективного электрода ЭМ-Са-01.

полярности каждой химической связи, но и от взаимного расположения ее в пространстве. В коллоидных и периодически коллоидных структурах органических веществ возможна компенсация (уравновешивание) дипольных моментов химических связей, вследствие чего подобные структурные системы в целом становятся или слабополярными, или вовсе неполярными, несмотря на полярность отдельных связей.

В разбавленных водных растворах ФК, очевидно, имеют место иные геометрические структуры (можно допустить, в частности, Т-образную), при которых исключаются возможность компенсации дипольных моментов и уравновешенность общего электрического заряда мономерных молекул ФК. Эти особенности ФК наряду с асимметрией их строения (наличие в молекулах гидрофобного углеводородного радикала и разнообразных гидрофильных групп) и обуславливают более высокую и химическую активность (ионно-молекулярное состояние).

В заключение следует обратить внимание еще на одну особенность сорбции. В отличие от традиционных процессов, идущих в биосфере Земли в сторону выравнивания интенсивных факторов (давления, температуры, концентрации химических веществ и электрических потенциалов) в почвенных коллоидно-химических системах, в частности с участием ВОВ, процессы сорбции, напротив, направлены в сторону самопроизвольного концентрирования тех или иных веществ из растворов (газов из воздуха) на межфазных поверхностях. Резкое (в десятки и более раз) увеличение концентрации ВОВ в сорбционном слое по сравнению с их содержанием в жидкой фазе согласно законам кинетики может привести к многократному по-

вышению интенсивности превращения различных химических соединений в почве.

Выводы

1. Сорбция ФК из водных растворов (как в ионно-молекулярном, так и коллоидном состоянии) порошком доломитизированного известняка носит полимолекулярный характер, а изотерма сорбции имеет сложный S-образный тип.

2. Известные уравнения сорбции Фрейндлиха, Лэнгмюра и БЭТ могут быть использованы для оценки экспериментальных изотерм сорбции ФК порошком CaCO_3 в определенном интервале концентраций.

3. Природа взаимодействия водных растворов ФК с известковыми материалами в значительной мере определяется состоянием ФК в растворе: при их нахождении в виде мономерных молекул и частично ионов (области низких концентраций углерода ФК) в системе протекают преимущественно обменные реакции, а также сорбция ФК. Ассоциаты ФК (области высоких концентраций) активно сорбируются порошком CaCO_3 , очевидно по типу хемосорбции, при этом образуются новые продукты реакции, слаборазтворимые в воде.

4. В результате сорбции ФК в растворе значительно уменьшается активность ионов водорода и как следствие значение pH сдвигается в щелочной интервал.

5. При химическом взаимодействии ФК с порошком доломитизированного известняка происходит активная мобилизация в растворимое состояние ионов Ca^{2+} . В последующем ФК способны удерживать эти ионы в форме или гетерополярных солей (фульватов кальция), или водорастворимых кальцийфульватных комплексных соединений в зависи-

мости от рН и соотношения в растворе ФК и ионов Ca^{2+} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Алешин С. Н., Арустамянц Е. М. О кислотности минеральной части почв.— Изв. ТСХА, 1976, вып. 1, с. 176—183.— 2. Карлухин А. И., Кащенко В. С., Платонов И. Г., Яшин И. М. Влияние разных приемов известкования на состав и свойства освоенных подзолистых почв Архангельской области.— Изв. ТСХА, 1984, вып. 1, с. 87—93.— 3. Кауричев И. С., Яшин И. М. Образование водорастворимых органических веществ в почвах как стадия превращения растворимых остатков.— Изв. ТСХА, 1989, вып. 1, с. 47—57.— 4. Минкин М. Б., Андреев А. Г. Динамика карбонатно-кальциевой системы в почвенных растворах и поверхностных водах при возделывании риса.— Почвоведение, 1982, № 5, с. 68—77.— 5. Орлов Д. С. Химия почв.— М.: МГУ, 1985.— 6. Полинг Л., Полинг П. Правила, позволяющие определить силу кислородных кислот.— В кн.: Химия. М.: Мир, 1978, с. 348—352.— 7. Пономарева В. В. Теория подзолообразовательного процесса.— М.: Наука, 1964.— 8. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии.— М.: Изд-во АН СССР, 1964.— 9. Савиц В. И. Методики комплексной оценки состояния ионов в почве.— М.: ТСХА, 1980.— 10. Филеп Д., Рэдли М. Формы кислотности и кислотно-основная буферность почв.— Почвоведение, 1989, № 12, с. 48—59.— 11. Фокин А. Д., Евдокимова А. В., Гозный С. В. и др. Миграция сульфатов и масштабы их накопления в почвах подзолистого типа.— Почвоведение, 1982, № 10, с. 27—35.— 12. Шишов Л. Л., Яшин И. М.,

Кашанский А. Д., Наумов В. Д. Кобы — своеобразные почвы аридных субтропиков Ливии.— Проблемы освоения пустынь, 1986, № 4, с. 41—47.— 13. Шишов Л. Л., Яшин И. М., Кашанский А. Д. и др. Опустынивание и особенности процессов почвообразования в средиземноморской зоне Ливийской Джамахирии.— Изв. ТСХА, 1988, вып. 6, с. 95—108.— 14. Шильников И. А., Лебедева Л. А. Известкование почв.— М.: Агропромиздат, 1987.— 15. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии./ Под ред. А. В. Киселева.— М.: МГУ, 1973.— 16. Яшин И. М., Кауричев И. С. Сезонная трансформация растительного опада и формирование групп гумусовых соединений в лесных биоценозах европейского Севера.— В сб.: Исследование почв на европейском Севере. Архангельск, 1990, с. 56—60.— 17. Яшин И. М. Некоторые свойства соединений фульвокислотного характера дерново-подзолистых почв.— В сб.: Органическое вещество и плодородие почв. М.: ТСХА, 1983, с. 43—56.— 18. Яшин И. М., Черников В. А., Карлухин А. И., Раджабова П. А. Содержание и состав водорастворимых органических веществ в поверхностных природных водах европейского Севера.— Изв. ТСХА, 1990, вып. 3, с. 68—83.— 19. Янатьева О. К. О растворимости доломита в воде в присутствии углекислоты.— Изв. НАН СССР, сер. хим. наук, 1954, № 6, с. 1119—1120.— 20. McLean E. O.— Commun. Soil. Sci. a. Plant Anal., 1976, vol. 7, p. 619—636.— 21. Thomas G. W., Hargrove W. L.— Soil acidity a. liming / Ed. Adams F. Madison, Wiss.: Amer. Soc. Agron. Argonomy. 1984, vol. 12, p. 3—56.

Статья поступила 19 февраля 1991 г.

SUMMARY

Statics of sorption in fulvic acids, extracted from A_0A_1 horizon of strongly-podzolic soil by means of some preparations, with the use of dolomitized limestone was studied.

The possibility to use Freundlich's equation, Langmjure's equation and BAT to produce and analyse isotherms of sorption in fulvic acids has been proved. It has been established that isotherms of sorption in fulvic acids that are in water solution both in ion-molecular and in colloidal state have S-like shape. The mechanism of transition (mobilization) of calcium into water solution of fulvic acids and the forms of this element are defined more exactly.